

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-299359

(43)Date of publication of application : 24.10.2000

(51)Int.Cl.

H01L 21/60

H05K 1/03

(21)Application number : 11-108699

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 16.04.1999

(72)Inventor : TANAKA KOICHIRO

NOJIRI HITOSHI

(54) TAPE FOR TAB

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a tape which has superior warping property, little dimensional changes due to absorption of moisture, at the same time superior flexibility and heat resistance, and a high storage modulus (that is 200 MPa or higher at a temperature in the range of 300° C to 400° C) and hence is useful increasingly as an fine and various semiconductor packaging material.

SOLUTION: This tape is formed by laminating polyimide films with a conductive metallic layer therebetween. The polyimide film has a storage modulus of 200 MPa or higher at a temperature in the range of 300° C to 400° C and is made of a polyamide acid, by making total acid dianhydride react with 1-90 mol% p-phenylene bis(trimetallic monoester anhydride) and 10-99 mol% oxydiphthalic dianhydride and by causing with respect to total diamine to react with 25-90 mol% p-phenylenediamine and 10-75 mol% 4,4-diaminodiphenylether.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-299359

(P2000-299359A)

(43)公開日 平成12年10月24日(2000.10.24)

(51)IntCL ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト ⁸ (参考)
H 0 1 L 21/60	3 1 1	H 0 1 L 21/60	3 1 1 W 5 F 0 4 4
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 N
	6 7 0		6 7 0 A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平11-108699	(71)出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22)出願日	平成11年4月16日(1999.4.16)	(72)発明者	田中康一郎 滋賀県大津市比叡辻2-1-1
		(72)発明者	野尻仁志 滋賀県大津市比叡辻2-1-1
			F タ-ム(参考) 5F044 MM48

(54)【発明の名称】 TAB用テープ

(57)【要約】

【課題】 従来なかつた優れた反り特性を有し、なおかつ吸湿による寸法変化が小さい、同時に柔軟性・耐熱性にも優れ、高貯蔵弾性率(300°C以上400°C以下の温度における貯蔵弾性率が200MPa以上)を有し、ますます細密化し多様化する半導体パッケージ用材料として極めて有用な、TAB用テープを得ることを目的とする。

【解決手段】 ポリイミドフィルムと導電性金属層を介してまたは介さずに積層されたTAB用テープにおいて、ポリイミドフィルムが、特定割合のp-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)と、オキシジタル酸二無水物、及びp-フェニレンジアミンと、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを有機溶剤中で反応させて得られるポリアミド酸から得られたポリイミドフィルムを用いることにより、TAB用テープを得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイミドフィルムと導電性金属層を接着剤を介してまたは介さずに積層されたTAB用テープにおいて、該ポリイミドフィルムが、300°C以上400°C以下の温度における貯蔵弾性率が200MPa以上であることを特徴とするポリイミドフィルムであって、全酸二無水物に対し、1～90モル%のp-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)と、10～99モル%のオキシジタル酸二無水物、及び全ジアミンに対し25～90モル%のp-フェニレンジアミンと、10～75モル%の4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを、反応させて得られるポリアミド酸から製造されたことを特徴とするTAB用テープ。

【請求項2】 ポリイミドフィルムと導電性金属層を接着剤を介してまたは介さずに積層されたTAB用テープにおいて、該ポリイミドフィルムが、全酸二無水物に対し、1～50モル%のp-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)と50～99モル%のオキシジタル酸二無水物、及び、全ジアミンに対し、50～90モル%のp-フェニレンジアミンと10～50モル%の4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを、反応させて得られるポリアミド酸から製造されたものであることを特徴とするTAB用テープ。

【請求項3】 ポリイミドフィルムと導電性金属層を接着剤を介してまたは介さずに積層されたTAB用テープにおいて、該ポリイミドフィルムが、ポリアミド酸からのポリイミドへのイミド化の工程において、酸無水物と第三級アミンを化学イミド化剤として用いて製造されたポリイミドからなり、100°Cから200°Cの間の平均線膨張係数が1.5～3.0 ppm、引張弾性率が4.5～8.5 GPa、引張伸び率が20%以上、吸湿膨張係数が10 ppm以下、Tgが200°C以上であるポリイミドフィルムを用いたことを特徴とする請求項1又は請求項2のTAB用テープ。

【請求項4】 TAB用テープの製造方法であって、使用されるポリイミドフィルムが、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを有機溶剤中に溶解させ、該有機溶剤溶液にp-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)を加え、続いてp-フェニレンジアミンを加え、続いてオキシジタル酸二無水物を加えて得られたポリアミド酸重合体を使用することによって製造されることを特徴とする請求項1～3記載のTAB用テープの製造方法。

【請求項5】 TAB用テープの製造方法であって、使用されるポリイミドフィルムが、p-フェニレンジアミンを有機溶剤中に溶解させ、続いてオキシジタル酸二無水物を加えて該有機溶剤溶液に4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを加え、続いてオキシジタル酸二無水物を加えて、続いて、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)を加え、得られたポリアミ

ド酸重合体を使用することによって製造されることを特徴とする請求項1～3記載のTAB用テープの製造方法。

【請求項6】 TAB用テープの製造方法であって、使用されるポリイミドフィルムが、p-フェニレンジアミンを有機溶剤中に溶解させ、続いてオキシジタル酸二無水物を加えて該有機溶剤溶液に4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを加え、続いて、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)を加え、続いてオキシジタル酸二無水物を加えて、得られたポリアミド酸重合体を使用することによって製造されることを特徴とする請求項1～3記載のTAB用テープの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、低反り、高寸法安定性のTAB用テープに関する物である。

【0002】

【従来の技術】 コンピュータ並びにIC制御の電気・電子機器の小型化・ポータブル化に伴い、これらに用いられるICパッケージ材料も小型化・薄型化が益々求められるようになっている。このため、これらに施される配線パターンも細密になり、その分求められる寸法精度も厳しくなっている。

【0003】 その結果、薄型ICパッケージのひとつであるTAB用テープについても寸法変化ができるだけ小さいものが要求される。寸法変化を小さくするためには、TAB用テープのベース材すなわちポリイミドフィルムが応力・温度変化・吸湿度変化による寸法変化が小さいことが必要になる。すなわち線膨張係数が小さく、弾性率が高く吸湿膨張係数の低いポリイミドフィルムが求められるのである。

【0004】 ただし、線膨張係数に関してはTAB用テープとして用いる場合、金属層特に銅箔との張り合わせ品として加工されるため、銅の線膨張係数と大きく異なると、張り合わせ品の反りを生じ、それにより加工がしにくくなりかえってトータルの寸法精度や歩留まりを低下させる結果となる。従って、銅箔の線膨張係数との差が小さい線膨張係数が求められる。

【0005】 また弾性率については、引張りに対する寸法変化を小さくするというだけでなく、材料が益々薄型化するに伴って、積層材全体としての「こし」を保ち各種工程を安定に保つためにも、高弾性率が求められる。

【0006】 フィルムの高弾性率化のためには、剛直な構造のモノマー即ち直線性の高いモノマーを用いれば良いことは広く知られているところである。ところが、直線性の高いモノマーを多量用いればフィルムの線膨張係数は低くなりすぎて、上記用途には適さなくなる。従って、一定以上の高い弾性率を有しながらも、線膨張係数は銅箔のそれに対し著しく差異がないことが求められる

のである。

【0007】比較的高い弾性率を実現しながらも線膨張係数を下げ過ぎないための方法論として、一次構造(モノマー構造)としては比較的剛直な構造を用いながらも、これを熱キュア法で製造し(すなわち化学的イミド化剤を用いて製造し)、面方向の配向を甘くするという方法でこのバランスがとれる例もあるが、熱キュア法は化学的キュア法に比べ必要な加熱時間が長く、生産性に劣るという不利がある。

【0008】さらに高弾性率を実現するのは、基本的に剛直で直線性の高いモノマーを用いる必要があるが、その結果、フィルムの柔軟性は損なわれ、TAB用フィルムとしての利点の一つである折り曲げ可能という点に、難が生じる可能性がある。

【0009】また、半導体パッケージ用途等では、半導体の信頼性の観点から、吸水率ができるだけ低いことが求められ、上述のように寸法安定性の観点から低い吸湿膨張係数を有することが求められる。吸水率や吸湿膨張係数を下げるためには、分子構造中のイミド基量を減らすことが有効である。イミド基量をへらすには、長鎖のモノマーを用いることが有効であり、この長鎖のモノマーとしては屈曲基を主鎖中に複数含むモノマーを使用されることが多い。しかし、これは弾性率の低下や線膨張係数の過度な増大をまねき、上記の寸法安定性の観点からは好ましくない。極端な場合は低温(例えば200°C以下)にTgを有するような熱可塑性を示すようになり、ベースフィルムとして用いるには適さなくなる。

【0010】しかし、直線性で長いモノマーを用いると、分子鎖のパッキングが難しくなり、十分な韌性を発現することができず、場合によってはフィルムに加工すること自体が困難になるという問題がある。

【0011】また、一般に粘弾性体(ポリイミドフィルムも含まれる)の貯蔵弾性率の値は、Tgを越える温度領域において、常温での貯蔵弾性率の値よりも低くなる(1桁、場合によっては2~3桁程度低くなる)ことが知られており、フィルム作製に通常使用する温度(例えば300°C以上400°C以下)における貯蔵弾性率が極端に小さい場合、フィルム作製の温度領域において極端にフィルムがたるむことなどにより、たるみの無い平坦なフィルムを作製すること自体が困難になる場合がある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような要求と現状に鑑み、高い弾性率・剛性に近い線膨張係数・十分な韌性・低吸水率と低吸湿膨張係数といった特性を併せ持つポリイミドフィルムを用いることによって従来レベルを上回る低反り・高寸法安定性のTAB用テープを得ることを目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前述の要求

に鑑みTAB用テープに用いるポリイミドフィルムの種々の組成を検討した結果、特定の組成のポリイミドフィルムを用いることにより、極めて優れた反り特性と寸法安定性を有したTAB用テープを見出したものである。

【0014】すなわち本発明の第1は、ポリイミドフィルムと導電性金属層を接着剤を介してまたは介さずに積層されたTAB用テープにおいて、該ポリイミドフィルムが、300°C以上400°C以下の温度における貯蔵弾性率が200MPa以上であることを特徴とするポリイミドフィルムであって、全酸二無水物に対し、1~90モル%のp-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)と、10~99モル%のオキシジフタル酸二無水物、及び全ジアミンに対し25~90モル%のp-フェニレンジアミンと、10~75モル%の4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを、反応させて得られるポリアミド酸から製造されたことを特徴とするTAB用テープを内容とするものである。

【0015】本発明の第2は、ポリイミドフィルムと導電性金属層を接着剤を介してまたは介さずに積層されたTAB用テープにおいて、該ポリイミドフィルムが、全酸二無水物に対し、1~50モル%のp-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)と50~99モル%のオキシジフタル酸二無水物、及び、全ジアミンに対し、50~90モル%のp-フェニレンジアミンと10~50モル%の4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを、反応させて得られるポリアミド酸から製造されたものであることを特徴とするTAB用テープを内容とするものである。

【0016】本発明の第3は、ポリイミドフィルムと導電性金属層を接着剤を介してまたは介さずに積層されたTAB用テープにおいて、該ポリイミドフィルムが、ポリアミド酸からのポリイミドへのイミド化の工程において、酸無水物と第三級アミンを化学イミド化剤として用いて製造されたポリイミドからなり、100°Cから200°Cの間の平均線膨張係数が1.5~3.0ppm、引張弾性率が4.5~8.5GPa、引張伸び率が20%以上、吸湿膨張係数が10ppm以下、Tgが200°C以上であるポリイミドフィルムを用いたことを特徴とする請求項1又は請求項2のTAB用テープを内容とする。

【0017】本発明の第4は、前記TAB用テープに使用されるポリイミドフィルムの製造方法であって、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを有機溶剤中に溶解させ、該有機溶剤溶液にp-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)を加え、続いてp-フェニレンジアミンを加え、続いてオキシジフタル酸二無水物を加えて得られたポリアミド酸重合体を、酸無水物と第三級アミンとを用いて脱水閉環し、ポリイミドフィルムを得ることを特徴とするポリイミドフィルムの製造方法を内容とする。

【0018】本発明の第5は、前記TAB用テープに使

用されるポリイミドフィルムの製造方法であって、p-フェニレンジアミンを有機溶剤中に溶解させ、続いてオキシジフタル酸二無水物を加えて該有機溶剤溶液に4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを加え、続いてオキシジフタル酸二無水物を加えて、続いて、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)を加え、得られたポリアミド酸重合体を、酸無水物と第三級アミンとを用いて脱水閉環し、ポリイミドフィルムを得ることを特徴とするポリイミドフィルムの製造方法を内容とする。

【0019】本発明の第6は、前記TAB用テープに使用されるポリイミドフィルムの製造方法であって、p-フェニレンジアミンを有機溶剤中に溶解させ、続いてオキシジフタル酸二無水物を加えて該有機溶剤溶液に4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを加え、続いて、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)を加え、続いてオキシジフタル酸二無水物を加えて、得られたポリアミド酸重合体を、酸無水物と第三級アミンとを用いて脱水閉環し、ポリイミドフィルムを得ることを特徴とするポリイミドフィルムの製造方法を内容とする。

【0020】p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)モノマーは、バラフェニレンジアミンとの組み合わせにおいて、全体として棒状構造を有すため高弾性を示すことが可能であり、さらに主鎖構造上にはエステル結合を有し、これが熱的にはやや柔軟であるため、例えばビロメリット酸を用いた場合等に比べると線膨張係数が極端に下がることが無い。また、エステル結合がイミド環の分極を緩和し、吸水率を下げ吸水膨張率を下げる効果も有するのである。

【0021】ところが、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)モノマーは、ビロメリット酸二無水物に比較して熱的に柔軟であるが、p-フェニレンジアミンとの組み合わせでは、構造的に硬すぎまた線膨張係数も依然低く、さらに韌性が不十分でありTAB用途には適さない。この傾向は、ジアミノジフェニルエーテルを共重合することにより構造を柔らかくしてバランスをとろうとしても、傾向が極端ではなくなるだけで、依然一定以上の弾性率を得ようとすると線膨張係数は下がりすぎ、また韌性も不十分である。

【0022】この観点から、オキシジフタル酸二無水物はより好ましく、p-フェニレンジアミンとジアミノジフェニルエーテルとの共重合によって、適度に高い弾性率と韌性との組み合わせにおいて不都合のない適度な線膨張係数、また十分な韌性等を実現することができる。

【0023】しかし、オキシジフタル酸二無水物との共重合させるのみでは、吸水率そのものはさほど下がらない。そこで、本発明者らは、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)をさらに共重合することにより、吸湿特性を下げてかつ諸特性を好ましく保持

し得る上記の組み合わせを見出した。

【0024】特に本発明はポリアミド酸からポリイミドへのイミド化の工程において、酸無水物と第三級アミンを化学イミド化剤として用いた場合に、TAB用に最適な特性が発現できるものであり、すなわちその特性とは100℃から200℃の間の平均線膨張係数が1.5~3.0 ppm、さらに好ましくは1.8~2.6 ppm、引張弾性率が4.5~8.5 GPa、さらに好ましくは5.5~8.5 GPa、引張伸び率が20%以上、吸湿膨張係数が1.0 ppm以下、Tgが200℃以上である。

【0025】上記のように化学イミド化剤を用いると生産性が良いので好ましい。なお、化学イミド化剤を用いない場合でも、上記組成を用いるならば製造工程で延伸工程を入れる等の方法により、同等の特性を実現することも可能である。

【0026】さらに、オキシジフタル酸二無水物およびp-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)の組み合わせで実現できる好ましい他の特性を保持したまま、かつ、300℃以上400℃以下の温度における200 MPa以上という高い貯蔵弾性率を有する本発明の構成は、非常に有効である。

【0027】本発明のモノマー投入順序により、300℃以上400℃以下の温度における200 MPa以上という高い貯蔵弾性率を有するポリイミドフィルムを作製する本発明の構成は、非常に有効である。

【0028】フィルム作製時、フィルムをたるませることなく安定的に作製するためには、300℃以上400℃以下の温度における貯蔵弾性率は、200 MPa以上、好ましくは400 MPa以上、さらに好ましくは600 MPa以上という高い貯蔵弾性率を有することが好ましい。300℃以上400℃以下の温度における貯蔵弾性率が200 MPa以下である場合には、フィルム製造の条件によっては、フィルムがたるむ可能性が有り、好ましくない。

【0029】以上に説明したようなポリイミドフィルムを用いることによって、本発明において、金属箔、特に銅箔との積層品であるTAB用テープとして極めて良好な反り特性と低寸法変化を実現できるのである。

【0030】

【発明の実施の形態】ポリアミド酸の重合には種々の有機溶剤が使用可能であるが、使用する有機溶剤の種類によって本発明の効果が大きく影響されることなく種々の有機溶剤が用いられ得る。むしろ有機溶剤は使用するモノマーの溶解性などに応じて選定すれば良く、ポリアミド酸に対して高い溶解性を有する高極性溶剤を用いることが好ましいが、これらの高極性溶剤に低溶剤を添加することも可能である。高極性溶剤の例としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、N-メチル-2-ピロリドン等のピロリドン類、フェノール、p-クロロフェノール、o-

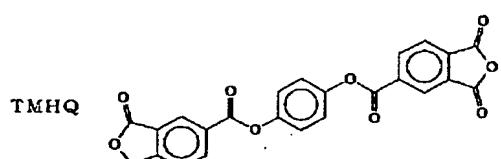
クロロフェノール等のフェノール類等が挙げられる。貧溶剤の例としては、トルエン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール等が挙げられる。これらの溶剤を混合して、適当に溶解度パラメータを調整することにより、溶解性を高めることもできる。

【0031】またこれらの溶解性の高い高極性溶媒に対し、トルエン・テトラヒドロフラン・アセトン・メチルエチルケトン・メタノール・エタノール等の貧溶媒を一部添加することも可能である。場合によっては、これらを混合し、適当な溶解度パラメータに調整することにより単一溶媒よりも溶解性を高めることも可能であるし、また沸点が低いまたは揮発性が高い溶剤を用いることで工程の時間を短縮し生産性を上げるという効果もある。

【0032】本発明に用いられるポリイミドフィルムは、有機溶剤中で、酸二無水物としてp-フェニレンビス(トリメリット酸モノエスチル無水物) (以下、TMHQという)

【0033】

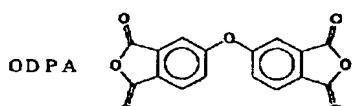
【化1】



【0034】オキシジフタル酸二無水物 (以下、ODPAという)

【0035】

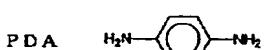
【化2】



【0036】及び、ジアミンとして、p-フェニレンジアミン (以下、PDAという)

【0037】

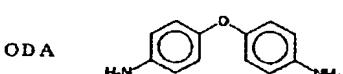
【化3】



【0038】4, 4'-ジアミノフェニルエーテル (以下、ODAという)

【0039】

【化4】



【0040】の4種のモノマーを有機溶剤中で反応させて得られるポリアミド酸をイミド化して得られる。

【0041】モノマーの添加割合は、目的の諸特性を得

るためには、具体的には、全酸二無水物中TMHQが1～90モル%、ODPAが10～99モル%、及び全ジアミン中PDAが25～90モル%とODAが10～75モル%が好ましい。より好ましくは、全酸二無水物に対しTMHQ 1～50モル%、ODPAが50～99モル%、ODAが10～50モル%である。モノマーの添加順序については種々の方法を取ることができる。それらの順序によってフィルム特性を微妙にコントロールすることもできる。具体例を上げて説明すると、例えば、(1)ODAとPDAを溶剤中に溶解し、これに対して、TMHQを加え、その後ODPAを加える方法、(2)同様に2種のジアミンを溶剤に溶解しておき、これに(1)の順序とは逆の順序で二種の酸二無水物を順次加える方法、(3)同様に2種のジアミンを溶解しておき、これに2種の酸二無水物の混合物を加える方法、(4)2種のジアミンのうちどちらか一方を溶剤に溶解しておき、これに2種の酸二無水物のうち1種を加えて、その後にもう1種のジアミンを加え、さらにその後もう1種の酸二無水物を加える方法、(5)2種のジアミンのうちどちらか一方を溶剤に溶解しておき、これに2種の酸二無水物のうち1種を加えて、その後にもう1種または2種以上の酸二無水物を加える方法、等を挙げることができる。

【0042】1種のジアミンを複数のステップに分けて添加することなどでさらにバリエーションは多くなり、これらにより種々の特性の微妙な調整が可能である。

【0043】何れの場合もジアミン化合物のモル量の合計と酸二無水物化合物のモル量の合計はほぼ同一となるように用いる。「ほぼ同一」の表現の意味は、完全に同一であると重合度が過度に上がりすぎ、その結果溶液粘度が過度に上昇して取り扱えなくなるからである。ジアミン化合物モル量合計と、酸二無水物化合物モル量合計の比率が0.95～1.05、好ましくは0.98～1.02の範囲でかつ粘度が下記に示すような適度な値となるようにするのが良い。

【0044】なお、上述の3ないし4種のモノマー以外のモノマー成分を少量、すなわちジアミンの場合はジアミン全体の10モル%以下、酸二無水物の場合は酸二無水物全体の15モル%以下の量を用いて特性の微妙な調整をすることも可能である。使用するモノマーにもよるが、概ねこの量以下の共重合であれば、吸湿特性・熱特性・機械特性を好ましいレベルに保つことができる。

【0045】少量用いるモノマーとしては、以下のものを例示し得る。例えば、ジアミンとしては、ジメチルベンジジン、2,2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、またこれらのフッ素等ハロゲン置換体等があげられる。酸二無水物としては、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3'

4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルфонテトラカルボン酸二無水物、等が挙げられる。

【0046】上記重合反応に際して、反応系は一貫して60°C以下好ましくは40°C以下において行われることが好ましい。温度が高い状態であると、酸二無水物基の開環反応が生じやすくポリアミド酸の生成反応を阻害することがある。また窒素・アルゴン等の不活性ガス中で反応を行うことが好ましい。

【0047】ポリアミド酸の溶液中の濃度は、5~30wt%さらには10~25wt%が好ましい。これより低いと乾燥すべき溶剤が増えるために生産性が落ちし、これより高いと特性発現に必要な分子量にすると粘度が高くなりすぎる。加工性の面から粘度は、22°Cで100~10000 poise、好ましくは500~6000 poiseに設定するのが好ましい。低すぎると、分子量が低いということであり、従ってフィルムとした場合の特性が不十分となるし、また低すぎる粘度は加工の際に安定した厚みを出すことが難しくなる。高すぎる粘度は溶液の攪拌やフィルム状への加工に強い力が必要になり不都合である。上記の様にして得られたポリアミド酸溶液をポリイミドフィルムに加工するために、イミド化触媒を用いる化学的キュア法と、用いない熱キュア法とがあるが、脱水剤と触媒を添加した上で加熱・乾燥する化学的キュア法が生産性もよくまた上述の組成で通常の製法によりバランスのとれた特性となるので好ましい。

【0048】以下に化学的キュア法によるポリイミドフィルムの作成方法についての例を説明する。

【0049】上記ポリアミック酸溶液に化学量論以上の脱水剤と触媒量の第3級アミンを加えた溶液を、支持板やPET等の有機フィルム、ドラム或はエンドレスベルト等の支持体上に流延または塗布して膜状とし、その膜を150°C以下の温度で約5~90分間乾燥し、自己支持性のポリアミック酸の膜を得る。ついで、これを支持体より引き剥し端部を固定する。その後約100~450°C程度まで徐々に加熱することによりイミド化し、冷却後これより取り外し本発明のポリイミドフィルムを得る。

【0050】ここで言う脱水剤としては、例えば無水酢酸等の脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物などが挙げられる。また触媒としては、例えばトリエチルアミンなどの脂肪族第3級アミン類、ジメチルアニリン等の芳香族第3級アミン類、ピリジン、ピコリン、イソキノリン等の複素環式第3級アミン類などが挙げられる。

【0051】高温域での焼成時のフィルムの劣化を防止する目的で、熱劣化防止剤を添加することが有効である。熱劣化防止剤としては、トリフェニルfosフェイト等のリン酸系の劣化防止剤、置換基を有する又は有さ

ないベンゾフェノン等が上げられる。

【0052】またフィルムとしての種々の特性をさらに向上させる目的で、ポリアミド酸溶液を調製する際、あるいはポリアミド酸溶液を調製した後、または化学的方による脱水剤及び触媒に、上記熱的・機械的特性を低下させない範囲で、少量の金属单体や有機金属化合物またガラス系等のフィラー類、上記以外の熱硬化性樹脂、酸化防止剤、光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、あるいは無機フィラー類、またはその他の強化剤等を混合し得る。

【0053】ポリイミドフィルムの厚みは12~150μm、好ましくは25~125μm、さらに好ましくは50~75μmが適当である。薄すぎるとフィルムのコシがなくなり、加工がしにくくなる。厚すぎると、折り曲げがしにくくなる上にコスト高となり工業的に好ましくない。

【0054】上記のようにして得られた本発明に用いられるポリイミドフィルムは、100°Cから200°Cの間の平均線膨張係数が1.5~3.0 ppm、引張弾性率が4.5~8.5 GPa、引張伸び率が20%以上、吸湿膨張係数が1.0 ppm以下、Tgが200°C以上である諸特性を同時に兼ね備える優れたポリイミドフィルムである。

【0055】上記のポリイミドフィルムをTABテープに加工するにあたっては、(1)ポリイミドフィルムと金属箔のいずれかにBステージ化された接着剤層を形成し、その両者を圧着後加熱により接着剤を硬化させ、その後金属箔のエッティングによりパターン形成する。(2)ポリイミドフィルムと金属箔の間にシート状の接着剤または熱可塑性のポリイミド等をはさみ、この3層積層品を圧力下で加熱し、さらに必要であればポストキュア(非加圧下での加熱)を行う。その後金属箔のエッティングによりパターンを形成する。(3)ポリイミドフィルム上にスパッタ法または無電解メッキ法により薄層の金属層を形成し、続いて電解メッキにより所定の厚みの金属薄層を形成する。その後金属層のエッティングによりパターン形成する。等の方法で行うことができる。

【0056】なお、ポリイミドフィルムは、ポリイミドフィルム単体もしくはBステージ状の接着剤と積層された段階でパンチングなどの方法で穴開けができる。また(1)の方法をとる場合、Bステージの接着剤層をポリイミドフィルム上の任意の位置に形成する手段として、PETなどの保護フィルム上にBステージ接着剤層を形成してスリットしたのち、ポリイミドフィルムに熱転写する方法を取ることができる。

【0057】用いる金属箔としては、上記方法に既述したように銅箔が導電性や加工性の点から好適であり、電解銅箔、圧延銅箔のいずれも用いることができる。金属箔の厚みは5~40μm、好ましくは10~25μmが用いられる。薄すぎると強度が小さくなり加工が困難である。

る。厚すぎるとパターンを細密にすることが困難になる。

【0058】接着剤を介して積層する場合に用いる接着剤としては、通常FPCやTAB用に用いられる種々の接着剤を用いることができる。例えば、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ゴム系樹脂、等を単独または種々の割合で溶剤とともに混合したものを用いることができ、更に必要に応じて硬化剤や硬化促進剤などの添加剤を添加したもの用いる。接着剤の厚みは5～25μm好ましくは8～15μmである。薄すぎると銅箔のプロファイルを十分に埋めることができなくなり、接着信頼性に劣る。厚すぎると、接着剤の硬化収縮起因の反りが大きくなり好ましくない。

【0059】

【実施例】以下に実施例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0060】ここで定義する線膨張係数とは、TMAの測定における100℃～200℃の値の平均値である。

【0061】吸湿膨張係数は、フィルムがたるまないよう最低限の加重をかけた状態(5mm×20mmのサンプルに対し、約3g程度)で湿度を30%RHに調湿し完全に飽和するまで吸湿させて寸法を計測し、その後湿度を90%RHに調湿して同様に飽和吸湿させた後寸法を計測し、両者の結果から相対湿度差1%あたりの寸法変化率を求めた。

【0062】また、ポリイミドフィルムの物性評価における引張伸び率・引張初期弾性率は、ASTM-D882に準じて測定したものである。

【0063】線膨張係数は、理学電機(株)製TMA8140により窒素下で10℃/分の昇温速度で100～200℃の値を測定したものである。吸湿膨張率は既述の方法に従った。

【0064】300℃以上400℃以下の温度における貯蔵弾性率およびガラス転移温度(Tg)は、は、動的粘弹性測定装置(セイコー電子工業(株)製DMS200)を用いて引張モードで3℃/分で昇温させながら測定し $\tan \delta$ のピーク値から求めた。

【0065】反りの値は、以下の手順で作成したTAB用テープを平面上に静置し4隅のうき上がり高さを測定し、4点のデータの平均値で示した。

(1)ポリアミド樹脂(日本リルサン社製アラゴンM1276)50重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製エピコート828)30重量部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂10重量部、トルエン/イソプロピルアルコール1/1混合溶液150重量部を混合した溶液に、ジアミノジフェニルスルホン/ジシアジアミド4/1 20%メチルセロソルブ溶液45重量部を混合した接着剤溶液を調整し、

(2)25μm厚みのPETフィルム上に(1)の接着剤を乾燥後11μmになるように塗布し、120℃で2分乾燥した。このBステージ接着剤付きPETフィルムを27mm幅にスリットした。

(3)35mm幅のポリイミドフィルムの中央部に(2)のBステージ接着剤付きPETフィルムを張り合わせ、90℃で1kg/cm²の圧力で圧着した。

(4)PETフィルムを剥がし、銅箔(三井金属製、VL P18μm厚み)と、ロールラミネート法で張り合わせた。張り合わせの温度は120℃、圧力は2kg/cm²である。

(5)上記銅張あわせ品を、60℃で3時間、80℃で3時間、120℃で3時間、140℃で3時間、160℃で4時間のステップで加熱後徐冷して接着剤の硬化を行った。

(6)接着剤の硬化後、モデルパターンを用いて、感光性レジストによるバーニングを行った。続いてエッチングによってパターン外の銅箔を除去し、残銅率が約30%の反り測定用サンプルを作成した。

(7)上記反り測定用サンプルを湿度60%RH、温度23℃の部屋に72時間放置した。評価は、銅パターンを内にする反りを-、銅パターンを外にする反りを+とした。

【0066】TABテープの寸法安定性の指標として、寸法変化率を下式により求めた。寸法変化率(%) = (測定寸法-乾燥直後寸法) / 乾燥直後寸法 × 100ただし、サンプルとして、MD方向150mm、TD方向50mmのTABテープを使用し、MD方向、TD方向で寸法の測定を行った。MD方向での寸法変化率およびTD方向での寸法変化率の平均を、寸法変化率とし、その絶対値を、実施例の表に記載した。

【0067】乾燥直後寸法とは、200℃、2時間の乾燥処理後、直後に測定した寸法である。

【0068】測定寸法とは、上記乾燥処理後、各サンプルを20℃、60%RH環境下に放置した際に、一定経過時間毎に測定した寸法である。寸法変化率がほぼ変化しなくなった時点での寸法変化率を、表に載せた。

【0069】(実施例1)窒素置換雰囲気中の氷浴下でジメチルアセトアミド815g中に、28.8g(総ジアミン中の約37.5mol%)のODAを溶解し、35.1g(総酸二無水物中の約20mol%)のTMHQを溶解し、25.9g(総ジアミン中の約62.5mol%)のPDAを溶解し、これにODPA95.2g(総酸二無水物中の約80mol%)を徐々に加えて良く攪拌し反応させ、23℃での測定で約2500ポイズのポリアミド酸溶液を得た。

【0070】このポリアミド酸溶液100gを0℃程度に冷却し、これに12.9gの無水酢酸と4.0gのイソキノリンを加えて、均一に攪拌しこれを、SUS板上に焼成後50μmになるような所定の厚みにキャスト

し、125℃で5分熱風乾燥した。その後SUS板よりフィルムを引き剥がし、これを端部を固定した状態で170℃で1.5分、250℃で1.5分、350℃で3分、430℃で3分加熱乾燥し、ポリイミドフィルムを得た。このフィルムをベースフィルムとして上述の方法でTAB用テープに加工し、反りの値を測定した。また、寸法変化率の測定を行った。またベースフィルムの引張弾性率、破断時伸び率、線膨張係数、吸湿膨張係数、Tg、350℃での貯蔵弾性率を測定した結果を表1に示す。

【0071】(実施例2)窒素置換雰囲気中の氷浴下でジメチルアセトアミド815g中に、28.6g(総ジアミン中の約37.5mol%)のODAを溶解し、38.6g(総酸二無水物中の約22.1mol%)のTMHQを溶解し、25.7g(総ジアミン中の約62.5mol%)のPDAを溶解し、これにODPA92.1g(総酸二無水物中の約77.9mol%)を徐々に加えて良く攪拌し反応させ、23℃での測定で約2500ポイズのポリアミド酸溶液を得た。

【0072】このポリアミド酸溶液を実施例と同様の方法で加工し、ポリイミドフィルムとしさらにTAB用テープに加工した。実施例1と同様の特性試験を行い、結果を表1に示した。

【0073】(実施例3)窒素置換雰囲気中の氷浴下でジメチルアセトアミド780g中に、33.1g(総ジアミン中の約37.5mol%)のODAを溶解し、62.7g(総酸二無水物中の約31mol%)のTMHQを溶解し、29.8g(総ジアミン中の約62.5mol%)のPDAを溶解し、これにODPA94.4g(総酸二無水物中の約69mol%)を徐々に加えて良く攪拌し反応させ、23℃での測定で約2500ポイズのポリアミド酸溶液を得た。

【0074】このポリアミド酸溶液を実施例1と同様の方法で加工し、ポリイミドフィルムとした。実施例1と同様に、特性試験を行った。その結果を表1に示す。

【0075】(実施例4)窒素置換雰囲気中の氷浴下でジメチルアセトアミド815g中に、31.5g(総ジアミン中の約42.9mol%)のODAを溶解し、52.2g(総酸二無水物中の約31mol%)のTMHQを溶解し、22.7g(総ジアミン中の約57.1mol%)のPDAを溶解し、これにODPA78.6g(総酸二無水物中の約69mol%)を徐々に加えて良く攪拌し反応させ、23℃での測定で約2500ポイズのポリアミド酸溶液を得た。

【0076】このポリアミド酸溶液を実施例1と同様の方法で加工し、ポリイミドフィルムとした。実施例1と同様に、特性試験を行った。その結果を表1に示す。

【0077】

【表1】

実施例	モノマー組成 (全酸二無水物中のモル%) または全ジアミン中のモル%)												ガラス転移温度 (℃)	寸法変化率 (%)	350℃での貯蔵弾性率 (MPa)	
	ODPA	TMHQ	PDA	ODA	ODA	TMHQ	PDA	ODPA	TMHQ	PDA	ODPA	TMHQ				
1	80	20	62.5	37.5	31.5	20	62.5	80	—	ODPA	—	TMHQ	—	246	-0.1	600
2	77.9	22.1	62.5	37.5	31.5	22.1	62.5	—	ODPA	—	TMHQ	—	245	-0.2	910	
3	69	31	62.5	37.5	31.5	31	62.5	—	ODPA	—	TMHQ	—	230	-0.3	750	
4	69	31	57.1	42.9	42.9	31	57.1	—	ODPA	—	TMHQ	—	230	-0.1	770	

表1

【0078】(実施例5)窒素置換雰囲気中の氷浴下でジメチルアセトアミド815g中に、27.5g(総ジアミン中の約62.5mol%)のPDAを溶解し、77.6g(総酸二無水物中の約61.5mol%)のODPAを溶解し、30.5g(総ジアミン中の約37.5mol%)のODAを溶解し、これにODPA46.7g(総酸二無水物中の約37mol%)を徐々に加えて良く攪拌し反応させ、続いてTMHQ2.8g(総酸二無水物中の約1.5mol%)を徐々に加え、23℃での測定で約2500ポイズのポリアミド酸溶液を得た。

での測定で約2500ポイズのポリアミド酸溶液を得た。

【0079】このポリアミド酸溶液を実施例1と同様の方法で加工し、ポリイミドフィルムとした。実施例1と同様に、特性試験を行った。その結果を表2に示す。

【0080】(実施例6)窒素置換雰囲気中の氷浴下でジメチルアセトアミド815g中に、25.1g(総ジアミン中の約62.5mol%)のPDAを溶解し、70.8g(総酸二無水物中の約61.5mol%)のODPAを溶解し、27.8g(総ジアミン中の約37.5mol%)のODAを溶解し、これにODPA8.6g(総酸二無水物中の約7.5mol%)を徐々に加えて良く攪拌し反応させ、続いてTMHQ52.7g(総酸二無水物中の約31mol%)を徐々に加え、23℃での測定で約2500ポイズのポリアミド酸溶液を得た。

【0081】このポリアミド酸溶液を実施例1と同様の方法で加工し、ポリイミドフィルムとした。実施例1と同様に、特性試験を行った。その結果を表2に示す。

【0082】(実施例7)窒素置換雰囲気中の氷浴下でジメチルアセトアミド815g中に、21.3g(総ジアミン中の約53.9mol%)のPDAを溶解し、59.9g(総酸二無水物中の約52.9mol%)のODPAを溶解し、33.7g(総ジアミン中の約46.1mol%)のODAを溶解し、これにODPA18.2g(総酸二無水物中の約16.1mol%)を徐々に加えて良く攪拌し反応させ、続いてTMHQ51.9g(総酸二無水物中の約31mol%)を徐々に加え、23℃での測定で約2500ポイズのポリアミド酸溶液を得た。

【0083】このポリアミド酸溶液を実施例1と同様の方法で加工し、ポリイミドフィルムとした。実施例1と同様に、特性試験を行った。その結果を表2に示す。

【0084】

【表2】

実施例	モノマー投入量(モル%)		モル/モル(全酸二無水物中のモル%)		引張弾性率(GPa)	引張強度(kN/mm ²)	伸び(%)	吸湿性係数(ppm)	ガラス転移温度(℃)	反り(mm)	寸法安定化率(%)	350℃での耐候性率(MPa)
	ODPA	TMHQ	PDA	ODPA	TMHQ							
5	98.5	1.5	ODPA PDA ODA TMHQ	62.5 37.5 61.5 1.5	ODPA PDA ODA TMHQ	— — — —	ODA PDA ODA TMHQ	— — — —	TMHQ 37.5 1.5 —	6 27 25 8	286 0.1 0.1 0.04	910
6	69	31	ODPA PDA ODA TMHQ	62.5 37.5 61.5 31	ODPA PDA ODA TMHQ	— — — —	ODA PDA ODA TMHQ	— — — —	TMHQ 7.5 7 31 —	24 18 2 232	-0.3 -0.3 -0.3 0.06	980
7	69	31	ODPA PDA ODA TMHQ	53.9 53.9 46.1 31	ODPA PDA ODA TMHQ	— — — —	ODA PDA ODA TMHQ	— — — —	TMHQ 16.1 16.1 46.1 —	6 25 31 2	226 -0.3 -0.3 0.04	670

表2

【0085】(実施例8)窒素置換雰囲気中の氷浴下でジメチルアセトアミド815g中に、25.7g(総ジアミン中の約62.5mol%)のPDAを溶解し、72.7g(総酸二無水物中の約61.5mol%)のODPAを溶解し、28.6g(総ジアミン中の約37.5mol%)のODAを溶解し、これにTMHQ38.6g(総酸二無水物中の約22.1mol%)を徐々に加えて良く攪拌し反応させ、続いてODPA19.4g(総酸二無水物中の約16.4mol%)を徐々に加

え、23℃での測定で約2500ポイズのポリアミド酸溶液を得た。

【0086】このポリアミド酸溶液を実施例1と同様の方法で加工し、ポリイミドフィルムとした。実施例1と同様に、特性試験を行った。その結果を表3に示す。

【0087】(実施例9) 室素置換雰囲気中の氷浴下でジメチルアセトアミド815g中に、25.7g(総ジアミン中の約62.5mol%)のPDAを溶解し、64.8g(総酸二無水物中の約54.8mol%)のODPAを溶解し、28.6g(総ジアミン中の約37.5mol%)のODAを溶解し、これにTMHQ38.6g(総酸二無水物中の約22.1mol%)を徐々に加えて良く攪拌し反応させ、続いてODPA27.3g(総酸二無水物中の約23.1mol%)を徐々に加え、23℃での測定で約2500ポイズのポリアミド酸溶液を得た。

【0088】このポリアミド酸溶液を実施例1と同様の方法で加工し、ポリイミドフィルムとした。実施例1と同様に、特性試験を行った。その結果を表3に示す。

【0089】(実施例10) 室素置換雰囲気中の氷浴下でジメチルアセトアミド815g中に、25.7g(総ジアミン中の約62.5mol%)のPDAを溶解し、58.7g(総酸二無水物中の約49.7mol%)のODPAを溶解し、28.6g(総ジアミン中の約37.5mol%)のODAを溶解し、これにTMHQ38.6g(総酸二無水物中の約22.1mol%)を徐々に加えて良く攪拌し反応させ、続いてODPA33.3g(総酸二無水物中の約28.2mol%)を徐々に加え、23℃での測定で約2500ポイズのポリアミド酸溶液を得た。

【0090】このポリアミド酸溶液を実施例1と同様の方法で加工し、ポリイミドフィルムとした。実施例1と同様に、特性試験を行った。その結果を表3に示す。

【0091】(実施例11) 室素置換雰囲気中の氷浴下でジメチルアセトアミド815g中に、25.7g(総ジアミン中の約62.5mol%)のPDAを溶解し、55.7g(総酸二無水物中の約47.1mol%)のODPAを溶解し、28.6g(総ジアミン中の約37.5mol%)のODAを溶解し、これにTMHQ38.6g(総酸二無水物中の約22.1mol%)を徐々に加えて良く攪拌し反応させ、続いてODPA36.4g(総酸二無水物中の約30.8mol%)を徐々に加え、23℃での測定で約2500ポイズのポリアミド酸溶液を得た。

【0092】このポリアミド酸溶液を実施例1と同様の方法で加工し、ポリイミドフィルムとした。実施例1と同様に、特性試験を行った。その結果を表3に示す。

【0093】

【表3】

実施例	モノマー投入順序 (全酸二無水物中のモル%、 または全ジアミン中のモル%で表示。 詳細は実施例1に記載。)												寸法変化率 化率 (%)	寸法変化率 化率 (%)	寸法変化率 化率 (%)
	ODPA	TMHQ	PDA	CDA	PDA	TMHQ	ODPA	ODPA	TMHQ	ODPA	TMHQ	ODPA			
8	77.9	22.1	62.5	37.5	62.5	37.5	ODPA	ODPA	ODPA	ODPA	ODPA	ODPA	16.4	-0.2	0.04
9	ODPA	TMHQ	PDA	CDA	PDA	TMHQ	ODPA	ODPA	ODPA	ODPA	ODPA	ODPA	22.1	248	840
10	77.9	22.1	62.5	37.5	62.5	37.5	ODPA	ODPA	ODPA	ODPA	ODPA	ODPA	23.1	248	740
11	ODPA	TMHQ	PDA	CDA	PDA	TMHQ	ODPA	ODPA	ODPA	ODPA	ODPA	ODPA	28.2	249	850
	77.9	22.1	62.5	37.5	62.5	37.5	ODPA	ODPA	ODPA	ODPA	ODPA	ODPA	30.8	248	650

表3

【0094】(比較例1～5) 実施例と同様の方法で、ジメチルアセトアミド中にてジアミン成分と酸二無水物成分の溶液中の総固形分が20%となるように設定し、粘度が2500poiseになるように重合反応をおこなった。各モノマー成分とその組成(モル%)、およびモノマー投入順序は表4に示している。実施例と同様にこれらポリアミド酸溶液を用いてポリイミドフィルムを得てその特性を測定し、上述の方法でTB用テープに加工して反り、および寸法変化率を測定した結果を表4に

示す。

【0095】

【表4】

表4

比較例	モノマー投入順序 (全ジニアミン中のモル%、 または全ジニアミン中のモル%)		モノマー投入順序 (全ジニアミン中のモル%、 または全ジニアミン中のモル%)		引張 強度 単 (GPa)	繊維 強 度 伸び率 (% /%)	繊維 強 度 伸び率 (% /%)	ガラス 転移温 度 (°C)	引張 強度 単 (GPa)	ガラス 転移温 度 (°C)	引張 強度 単 (GPa)	ガラス 転移温 度 (°C)
	ODPA	TMHQ	PDA	ODA								
1	ODPA	TMHQ	PDA	ODA	ODA	+	PDA	TMHQ	—	ODPA	+	6
1	69	31	62.5	37.5	62.5	+	31	69	+	6	10	23
2	ODPA	TMHQ	PDA	ODA	PDA	—	ODPA	—	ODA	—	TMHQ	5
2	69	31	25.5	74.5	24.5	—	74.5	44.5	—	31	12	32
3	PMDA	—	—	ODA	PMDA	—	ODA	—	PMDA	—	ODA	3
3	100	—	—	100	100	—	100	—	100	—	100	30
4	—	TMHQ	PDA	ODA	PDA	+	ODA	—	TMHQ	+	—	9
4	100	60	40	80	40	—	40	—	100	—	100	18
5	BPDA	—	PDA	—	PDA	—	BPDA	—	BPDA	—	BPDA	8
5	100	—	100	—	100	—	100	—	100	—	100	20

【0096】

【発明の効果】本発明のT A B用テープは従来になかった優れた反り特性を有し、なおかつ吸湿による寸法変化が小さい。同時に柔軟性・耐熱性にも優れ、益々細密化し多様化する半導体パッケージ用材料として極めて有用である。